

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2001220439 A**

(43) Date of publication of application: **14.08.01**

(51) Int. Cl.

**C08G 65/26**  
**C08G 65/30**

(21) Application number: **2000362423**

(22) Date of filing: **29.11.00**

(30) Priority: **29.11.99 JP 11337905**

(71) Applicant: **MITSUBISHI CHEMICALS CORP**

(72) Inventor: **MURAI NOBUYUKI**  
**TAKEO HIROSHI**

(54) **METHOD FOR CONTINUOUSLY PRODUCING  
POLYALKYLENE ETHER GLYCOL DIESTER**

presence of a carboxylic acid anhydride in the reactor.

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method by which continuous operation is stably carried out for a long period without exchanging a filter installed in a suspension type reactor when continuously producing POAE (polyalkylene ether glycol diester) by using a solid acid catalyst and carrying out ring-opening polymerization of a cyclic ether in the

SOLUTION: A reacted liquid is discharged through a cylindrical filter installed in the reactor when continuously producing the POAE by continuously reacting the cyclic ether with the carboxylic acid anhydride in the presence of the solid acid catalyst having 0.01-3 mm particle diameter in the reactor equipped with a stirring apparatus.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-220439

(P2001-220439A)

(43)公開日 平成13年8月14日(2001.8.14)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テームト\*(参考)

C 0 8 G 65/26  
65/30

C 0 8 G 65/26  
65/30

4 J 0 0 5

審査請求 未請求 請求項の数8 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願2000-362423(P2000-362423)

(22)出願日 平成12年11月29日(2000.11.29)

(31)優先権主張番号 特願平11-337905

(32)優先日 平成11年11月29日(1999.11.29)

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72)発明者 村井 信行

三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株  
式会社四日市事業所内

(72)発明者 竹尾 弘

三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株  
式会社四日市事業所内

(74)代理人 100103997

弁理士 長谷川 曉司

Fターム(参考) 4J005 AA08 AA11 AB02 BB01 BC00

(54)【発明の名称】 ポリアルキレンエーテルグリコールジエステルの連続製造法

(57)【要約】

【課題】 懸濁床反応器において固体酸触媒を用い、カルボン酸無水物の存在下に環状エーテルを開環重合させてPOAEを連続的に製造する際に、反応器内に設置したフィルターを交換することなく、長期に亘り安定に連続運転することができる方法の提供。

【解決手段】 攪拌装置を備えた反応器において、環状エーテル及びカルボン酸無水物を0.01~3mmの粒子径を有する固体酸触媒の存在下で連続的に反応させ、ポリアルキレンエーテルグリコールジエステルを連続的に製造する際に、反応器内に設置した円筒型フィルターを通して反応液を抜き出す。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 攪拌装置を備えた反応器において、環状エーテル及びカルボン酸無水物を0.01～3mmの粒子径を有する固体酸触媒の存在下で連続的に反応させ、ポリアルキレンエーテルグリコールジエステルを連続的に製造する際に、反応器内に設置した円筒型フィルターを通して反応液を抜き出すことを特徴とするポリアルキレンエーテルグリコールジエステルの連続製造法。

【請求項2】 円筒型フィルターが平織りの金属メッシュで、且つ目開きが少なくとも0.01mmである請求項1に記載の連続製造法。

【請求項3】 円筒型フィルターの汙過速度が0.1～3m/hrである請求項1又は2に記載の連続製造法。

【請求項4】 汙液、反応原料又は不活性ガスを一時的に逆方向に流すことにより円筒型フィルターの目詰まりの除去をする請求項1ないし3のいずれかに記載の連続製造法。

【請求項5】 反応器内に円筒型フィルターを複数個設置し、反応液の汉過と該フィルターの目詰まりの除去とを交互に行う請求項2ないし4のいずれかに記載の連続製造法。

【請求項6】 反応器内の円筒型フィルターを通して抜き出した反応液を反応器外に設置したフィルターを通して再度汉過する請求項2ないし5のいずれかに記載の連続製造法。

【請求項7】 環状エーテルがテトラヒドロフランであり、且つカルボン酸無水物が無水酢酸である請求項1ないし6のいずれかに記載の連続製造法。

【請求項8】 固体酸触媒が無機固体酸触媒である請求項1ないし7のいずれかに記載の連続製造法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリアルキレンエーテルグリコールジエステル（以下、POAEと略記することがある）の連続製造法に関する。詳しくは、環状エーテル及びカルボン酸無水物を固体酸触媒の存在下で連続的に反応させてPOAEを連続的に製造する方法の改良に関する。

【0002】ポリアルキレンエーテルグリコールのカルボン酸ジエステルはポリアルキレンエーテルグリコールの原料であり、その中、テトラヒドロフランと無水酢酸を原料として製造されるポリテトラメチレンエーテルグリコールは、ポリエステル樹脂、ウレタン樹脂等のソフトセグメントとして用いられ、これらの樹脂は、ロール等の工業製品、また、靴底、衣料用弾性繊維等に加工されて日常生活に広く用いられている。

## 【0003】

【従来の技術】懸濁床反応器を用いてテトラヒドロフランのような環状エーテルの開環重合を行う方法は既に知られている。例えば、米国特許第4,163,115号

明細書には、触媒として超強酸性のイオン交換樹脂を用い、無水酢酸の存在下に懸濁床でテトラヒドロフランを開環重合させてポリテトラメチレンエーテルグリコールのジエステルを製造する方法が開示されており、その際、反応器内に設置されたフィルターを通して反応液を抜き出すことが記載されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】懸濁床反応器においてフィルターを通して反応液を抜き出す場合、フィルターが目詰まりしやすいという問題がある。殊に反応器内にフィルターを設置する場合、汉過面積の大きな物を設置しにくいと特に目詰まりを起こしやすい。フィルターが目詰まりした場合、フィルターの交換が困難であり、また反応の中断に伴う経済的な損失も大きいという問題もある。反応器外にフィルターを設置した場合にはフィルターの交換は容易であるが、触媒を回収して反応器に戻す作業が繁雑になる。特に環状エーテルやポリアルキレンエーテルグリコールのカルボン酸ジエステルはエアータンク下では酸化劣化するのでエアータンクに触れたウェット触媒を反応器に戻すのは品質上好ましくなく、かといって窒素等の不活性雰囲気下での作業は困難である。

【0005】前記米国特許明細書には、実施例で用いたフィルターが100メッシュのステンレススクリーンであると記載されているだけで、フィルターの形状、メッシュの編み方、汉過条件、或いは目詰まりについては何ら述べられていない。本発明は、懸濁床反応器において固体酸触媒を用い、カルボン酸無水物の存在下に環状エーテルを開環重合させてPOAEを連続的に製造する際に、反応器内に設置したフィルターを交換することなく、長期に亘り安定に連続運転する方法を提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、かかる事情に鑑み反応器内に設置したフィルターを通して反応液を抜き出す方法について鋭意検討した結果、円筒型（円筒状の）フィルターを用いれば反応器内の混合を妨げることなく比較的大きな汉過面積を取ることが容易であること、また平織りのメッシュのフィルターは目詰まりしにくいこと、更に、このフィルターは目詰まりした場合においても汉液等を逆に流すことにより、容易に目詰まりを解消できることを見出し本発明を完成するに至った。

【0007】即ち、本発明の要旨は、攪拌装置を備えた反応器において、環状エーテル及びカルボン酸無水物を0.01～3mmの粒子径を有する固体酸触媒の存在下で連続的に反応させ、ポリアルキレンエーテルグリコールジエステルを連続的に製造する際に、反応器内に設置したフィルターを通して反応液を抜き出すことを特徴とするポリアルキレンエーテルグリコールジエステルの連続製造法、にある。

## 【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。本発明に用いられる環状エーテルについては、特に限定されるものではないが、環の構成炭素数が2～10のものが好ましく、その具体例としては、例えばテトラヒドロフラン（THF）、3-メチルテトラヒドロフラン、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、オキセタン、テトラヒドロピラン、オキセパン、1,4-ジオキサン等が挙げられる。これらは単独で用いても、二種以上組み合わせ用いてもよい。これらの中で、THFが好適に用いられる。

【0009】カルボン酸無水物としては、例えば、無水酢酸、プロピオン酸無水物、酪酸無水物、無水マレイン酸、無水コハク酸、無水フタル酸、無水安息香酸等が挙げられる。これらの中でも特に無水酢酸が好適に用いられる。更にこれらのカルボン酸無水物にはカルボン酸が共存していてもよい。カルボン酸無水物の使用量は、目的とするPOAEの分子量及び触媒の特性によって異なるが、通常供給する原料中のカルボン酸無水物/環状エーテルのモル比が0.001～0.3となるように使用される。カルボン酸無水物にはカルボン酸を共存させてもよく、その場合はカルボン酸/カルボン酸無水物のモル比が0～1/3となるように使用される。

【0010】カルボン酸無水物として無水酢酸を、カルボン酸として酢酸を、環状エーテルとしてTHFを用いる場合、上記モル比から原料供給中の重量%に換算すると、無水酢酸が約0.1～30重量%、酢酸が約0～6重量%、残余がTHFに相当する。原料の一部として反応後に回収した未反応原料を用いてもよい。原料は通常均一に混合してから反応器に投入するが、別々に投入しても差し支えない。前もって混合する場合は別途設けたタンクで混合してもよいし、ラインミキサーで混合してもよい。

【0011】本発明に用いられる触媒としては、固体酸触媒であれば特に限定されるものではないが、無機固体酸触媒としては、具体的には活性白土、シリカアルミナ、ジルコニアシリカ等、また有機固体酸触媒としては、超強酸性イオン交換樹脂が挙げられる。触媒の粒径は大きい方が触媒分離には好ましいが、触媒内部での基質の分布によるポリアルキレンエーテルグリコールジエステルの分子量分布の拡大が有るので、余り大きな粒径は好ましくない。一方、粒径が余り小さいとフィルターが目詰まりしやすくなるので、0.01～3.0mm、好ましくは0.05～1.0mmの範囲のものが好適に用いられる。

【0012】触媒は必要に応じて成型或いは篩い分け等の公知の方法により粒子径を調整してもよい。ジルコニアシリカ等の複合金属酸化物を触媒として用いる場合は、前もって篩い分けされた球状シリカが市販されているので、これを担体として触媒を調製するのが簡便であ

る。反応液中の触媒の濃度は、用いる触媒の活性にもよるが、通常1～20重量%、好ましくは5～15重量%の濃度で用いられる。

【0013】本発明では、攪拌装置を備えた反応器を用い、固体酸触媒を反応液中に懸濁させて重合を行う。通常、反応器には温度調整のための熱媒を流すジャケット或いは内部コイル等を備える。環状エーテルの重合は発熱反応であるので、工業規模ではジャケット或いは内部コイルに通常冷媒を流して冷却するが、反応開始時には所定温度まで加熱する必要がある。冷媒の温度を調整したり、別途加熱用の内部コイルを備えてもよいが、原料供給ラインに熱交換器を備えて原料を加熱するのが簡便であり好ましい。この熱交換器は通常の運転時でも、供給する原料の温度を一定に保ち、反応を安定させるのに役立つ。

【0014】反応は、通常20～60℃、好ましくは30～50℃で行われる。反応圧力は、常圧ないし若干加圧（0～0.5MPa）が好ましく、窒素シール下で反応を行うのが好ましいが、気相の存在下で反応させてもよい。反応液の滞留時間は用いる触媒の活性及び濃度によって決まるが、通常2～15時間である。反応液は反応器内に設置したフィルターを通して抜き出す。フィルターの種類は耐溶剤性に優れたステンレス等の金属のメッシュが好ましく、殊に平織りのものが目詰まりしにくく好適である。またメッシュを焼結加工して線の交差部分を接合した物は網目がずれることが無いので最適である。メッシュは補強のために2～5層程度重ねてもよい。

【0015】フィルターの形状としては、ディスク型、ひだ折りしたブリーツ型、円筒型等があるが、本発明においては、反応器内の混合を損なうことなく、比較的大きな濾過面積を取ることができる円筒型フィルターが用いられる。円筒型フィルターを複数個設置する場合には、反応器内に円周上に並べて邪魔板代りとしてすることができる。

【0016】ディスク型フィルターは大きな濾過面積を取ると、攪拌状態が不十分となり、フィルター上面に触媒が溜ったり、反応が不均一となる。ブリーツ型フィルターは大きな濾過面積を取ることができるが、ひだの間に触媒が溜まりやすいので好ましくない。本発明のフィルターの濾過面積は小さすぎると圧損が大きくなるので濾過流速が0.1～3m/hr、好ましくは0.1～1m/hrになるように設定するのが好ましい。フィルターの目開きは、少なくとも使用する固体酸触媒の最小粒子径と同程度以下にする必要がある。しかし、余り小さいと触媒の粉砕等により生じた微粒子がフィルターに詰まりやすくなるので、少なくとも0.01mm、好ましくは使用する固体酸触媒の最小粒子径と同程度に設定するのが好ましい。

【0017】この場合、最小粒子径付近の触媒の一部或

いは触媒の粉碎等で生じた微小粒子が円筒型フィルターを通り抜けることがあるが、これらは反応器外に別途設置したフィルターにより汙別すればよい。このとき反応器外に設置するフィルターは、複数のものを並列に繋いで交互に切り替えるようにすれば、生産を妨げることなく容易にフィルターの交換ができるので、好ましい。反応器外に設置するフィルターの種類は耐溶剤性の物であれば特に限定されないが、交換の簡単なカートリッジタイプのものが好ましい。

【0018】反応器外に設置したフィルターで汙過した反応液は、通常次工程すなわち未反応原料の回収工程へ送られるが、反応液の少なくとも一部を反応器に戻してもよい。このとき、次工程へ送る反応液と反応器に戻す反応液を、並列に設置した別々のフィルターで汙過してもよい。汙液を反応器に戻す場合は、反応器内の円筒型フィルターの汙過能力の範囲内で流量を任意に決められるので、反応器内に存在する微粒子を素早く低減することができる。これにより次工程へ送る反応液を汙過するフィルターの負荷を低減することができる。特に触媒の初期投入時に微小粒子が比較的多く出るので、これを反応器に戻すラインのフィルターで除去することが望ましい。

【0019】フィルターの圧損が大きくなった場合には汙液を反対に流す、いわゆる逆洗といわれる公知の方法によりフィルターの目詰まりを簡単に解消することができる。逆洗はフィルターの許容差圧以下の圧力で実施できるが、できるだけ高い圧力で実施した方が効果的である。逆洗は汙過を一時的に休止して実施することができる。複数の円筒型フィルターを反応器内に設置して交互に逆洗を実施すれば汙過作業を滞りなく続けることが可能となるので好ましい。この切り替え作業は汙過流速が低下もしくはフィルターの差圧が上昇し始めてから実施してもよいが、汙過流速の低下やフィルターの差圧の上昇が見られる前に実施してもよく、好ましくは定期的に実施してフィルターの目詰まりを予防することができる。また、反応原料を円筒型フィルターを通して仕込むことにより逆洗を兼ねてもよいし、窒素等の不活性ガスで実施することもできる。

【0020】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、この実施例に限定されるものではない。なお、実施例で使用した触媒は参考例に従って調製した。

参考例1

1容量部のナス型フラスコの中で、23.4重量部の $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ を100重量部の水に溶解した後、粒径0.075~0.5mmφのCARiACT-15(商品名、富士シリシア化学(株)製シリカ担体)100重量部をこれに添加した。ロータリーエバポレーターにより室温で2時間混合した後、水を湯浴温度

70℃にて減圧下除去した。これに28% $NH_3$ 水溶液を100重量部加え、更に2時間攪拌した。水を湯浴温度70℃にて減圧除去した後、120℃で乾燥させ、更に900℃で焼成した。この操作を繰り返して必要量の触媒を得た。

【0021】実施例1

攪拌装置を備え付けた容量1.5容量部のジャケット付き反応器の内部に円筒状のフィルターA、Bを設置した。これらのフィルターは平織り型のステンレス製メッシュで目開きは0.06mmであった。各フィルターには切り替えバルブを通して原料供給ライン及び反応液抜き出しラインを繋いだ。このバルブを切り替えることにより、フィルターAから原料を供給してフィルターBから反応液を抜き出したり、逆にフィルターBから原料を供給してフィルターAから反応液を抜き出したりすることができるようにした。またフィルターの出口に0.2MPaの背圧弁を付け、反応器内が少なくとも0.2MPaの加圧状態となるようにした。この反応器に参考例1で合成した触媒を150重量部投入した。ジャケットに40℃の温水を流して反応器内の温度を一定に保ちながら、無水酢酸を5重量%、酢酸0.2重量%を含むTHFを0.3容量部/hrで反応器内を満たすように供給し、フィルターを通して反応液だけを取り出した。この時の汙過流速は0.5m/hrであった。反応器内の圧力は反応器に設置した圧力センサーで検知及び記録するようにした。フィルターの切り替え頻度は1日に一回とした。

【0022】流通開始24時間後に反応器の圧力を調べたところ0.23MPaであった。また反応液をサンプリングし、該反応液から未反応原料を蒸留により除去して転化率を調べたところ40%であった。また該反応液をGPCで分析したところ、分子量Mnは1980、分子量分布Mw/Mnは1.85であった。GPCのキャリブレーションには、英国POLYMER LABORATORIES社のPOLYTETRAHYDROFURANキャリブレーションキットを使用した。

【0023】以後、定期的に反応器の圧力を調べたところ表1のようになった。

【0024】

【表1】

表 1

経過時間 (h r)	反応器内の圧力 (MP a)
24	0.23
168	0.23
336	0.23
504	0.23
672	0.23
840	0.23
1008	0.23

## 【0025】

【発明の効果】本発明の方法によれば、懸濁床反応器において固体酸触媒を用い、カルボン酸無水物の存在下に環状エーテルを開環重合させてPOAEを連続的に製造する際に、反応器内に設置したフィルターを交換することなく、長期に亘り安定に連続運転することができる。